

Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2004

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENSARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS**

**PCT**  
**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**  
(Artikel 36 und Regel 70 PCT)


REC'D 14 OCT 2004

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 2002/CVG018	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersetzung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/06308	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 14.06.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27.06.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08J5/00		
Anmelder PEMEAS GMBH		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
- ☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).
- Diese Anlagen umfassen insgesamt 10 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  27.01.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  13.10.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Kiebooms, R  Tel. +49 89 2399-7816  

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

**Beschreibung, Seiten**

1-27 in der ursprünglich eingereichten Fassung

**Ansprüche, Nr.**

1-18 eingegangen am 06.09.2004 mit Schreiben vom 06.09.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☒ Ansprüche, Nr.: 19
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

**V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

- |                                |   |
|--------------------------------|---|
| 1. Feststellung                |   |
| Neuheit (N)                    | Ja: Ansprüche 1-18<br>Nein: Ansprüche   |
| Erfinderische Tätigkeit (IS)   | Ja: Ansprüche 1-18<br>Nein: Ansprüche   |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-18<br>Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

**1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:**

- D1: US-A-5 218 076 (MADISON NORMAN L ET AL) 8. Juni 1993 (1993-06-08)  
D2: US-A-5 525 436 (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11)  
in der Anmeldung erwähnt  
D3: OSAHANI J A ET AL: 'SYNTHESIS AND PROCESSING OF  
HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC,  
AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-  
ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S' MACROMOLECULES, AMERICAN  
CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 28, Nr. 4, 13. Februar 1995 (1995-  
02-13), Seiten 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297  
D4: US-A-3 313 783 (YOSHIO IMAI ET AL) 11. April 1967 (1967-04-11)

2. Die mit Schreiben vom 06.09.2004 eingereichten Änderungen bringen keine Sachverhalte ein, die im Widerspruch zu Artikel 34(2)(b) PCT über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgehen.
3. Weil kein Dokument des zitierten Standes der Technik D1-D4 eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polymeren enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten erwähnt, ist der Gegenstand der Ansprüche 1-18 neu im Sinne von Artikel 33(2) PCT.
4. Die vorliegende Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(3) PCT, weil der Gegenstand der Ansprüche 1-18 auf einer erfinderischen Tätigkeit beruht.

D2 wird als nächster Stand der Technik betrachtet, da D2 protonenleitende Polybenzimidazol-Membranen betrifft.

Der Unterschied zwischen D2 und der Anmeldung ist, daß die Anmeldung erwähnt die Polymerisation in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung als Lösungsmittel durchzuführen.

Die zu lösende Aufgabe ist, die Leitfähigkeit von protonenleitenden Polymer-Membranen bei höheren Temperaturen zu verbessern.

Es ist dem Fachmann bekannt, daß Polybenzimidazole, Polybenzothiazole und Polybenzoxazole durch Polymerisierung in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischungen entstehen (D1, Spalte 4, Zeile 15-32; Ansprüche 1 und 10). Auch das Aufbringen dieser Polymeren auf einen Träger, deren Erwärmung und anschliessendes selbsttragend Machen (D3, Seite 1173, Spalte 2, Zeile 44-53) ist ein Verfahren, das dem Membran-Fachmann bekannt ist.

Infolgedessen ermöglicht das Verfahren zur Herstellung von Polybenzimidazolen gemäß D1 und D2, dem Membran-Fachmann wie in D3, protonenleitende Membrane auf Basis von Polyazolen darzustellen.

Trotzdem, ist die Behandlung (Anspruch 1, Schritt D) der Polymer-Membran durch kontrollierte Dauer, Temperatur und Luftfeuchtigkeit auf Basis des zitierten Standes der Technik nicht bekannt. Aus der Beschreibung geht hervor, daß diese Behandlung ein wesentliches Merkmal ist um die Leitfähigkeit von protonenleitenden Polymer- Membranen zu erhöhen (Seite 20, Zeile 7-9; Seite 20, Zeile 38 - Seite 21, Zeile 2; Seite 22, Zeile 5-7, Beispiele).

Infolgedessen können die Ansprüche 1-18 der vorliegenden Anmeldung als erfinderisch betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT).

**Geänderte Patentansprüche:**

(Änderungen in Anspruch 1, Teil D, Anspruch 11, Formel XX, Streichung von Anspruch 13, sprachliche Änderung Anspruch 16 und Änderung im Teil D, Umnummerierung und angepasste Rückbezüge)

1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von sulfonierten Polymeren auf Basis von Polymeren enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure/Sulfonierungsmittel-Mischung unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
  - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren
  - D) Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure,

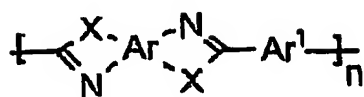
1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%, beträgt.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure,

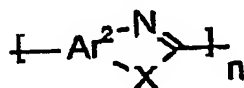
Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt A) verwendete Sulfonierungsmittel aus der Gruppe i) konzentrierte Schwefelsäure (>95%), ii) Chlorsulfonsäure, iii) ein Komplex aus  $\text{SO}_3$  mit einer Lewis Base oder anderen organischen Bestandteilen, iv) ein Acyl oder Alkylsulfat, v) eine organische-Sulfonsäure oder vi) Mischungen von i bis v ausgewählt wird.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische und heteroaromatische Diaminocarbonsäure Diaminobenzoessäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate eingesetzt wird.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als  $\text{P}_2\text{O}_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer auf Basis von Polymeren enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

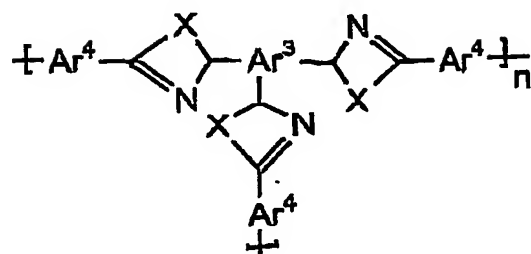




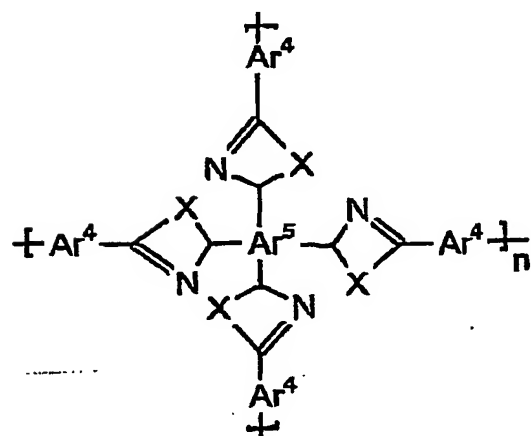
(I)



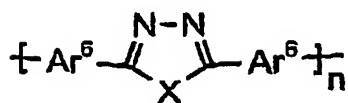
(II)



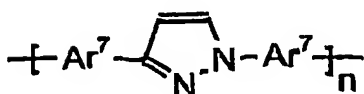
(III)



(IV)



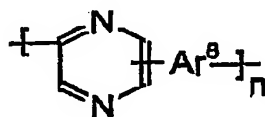
(V)



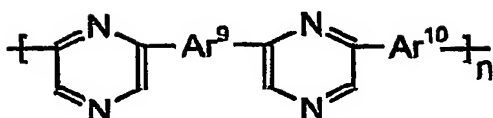
(VI)



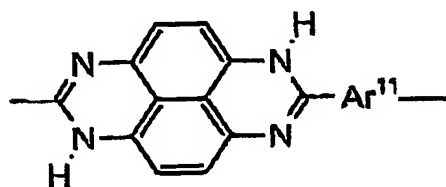
(VII)



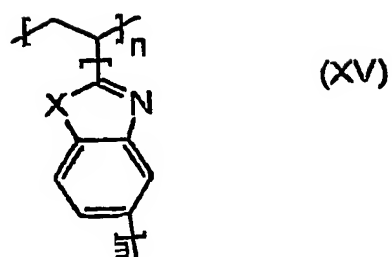
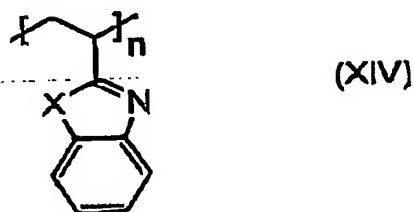
(VIII)

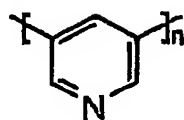


(IX)

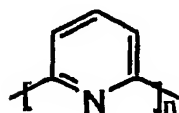


(X)

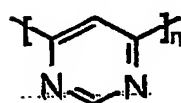




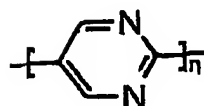
(XVI)



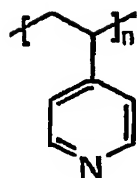
(XVII)



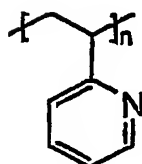
(XVIII)



(XIX)



(XXI)

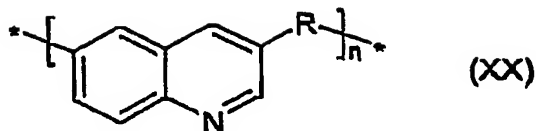


(XXII)

worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine verbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

- Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar<sup>11</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist,



worin

**R** gleich oder verschieden für eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und

**n** eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird,

und das einen Gehalt an Schwefel von 2 bis 20 Gew% (bestimmt mittel Elementaranalyse), aufweist.

12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt D) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
15. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polymeren enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
  - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Sulfon-Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Carbonsäuregruppen und eine Sulfonsäuregruppe pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen sulfonierten Diaminocarbonsäuren in einer Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion

- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einer Elektrode.
  - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren.
  - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt.
16. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
17. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 16 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14.
18. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 16 oder 17.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Rec'd PCT/PTO 27 DEC 2004

PCT/EP2003/006308



Applicant's or agent's file reference 2002/CVG018	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/006308	International filing date (day/month/year) 14 June 2003 (14.06.2003)	Priority date (day/month/year) 27 June 2002 (27.06.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 5/00		
Applicant PEMEAS GmbH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 10 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 January 2004 (27.01.2004)	Date of completion of this report 13 October 2004 (13.10.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/006308

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1-27, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☒ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 1-18, filed with the letter of 06 September 2004 (06.09.2004)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 19
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 03/06308

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. Reference is made to the following documents:

D1: US-A-5 218 076 (MADISON NORMAN L ET AL)  
8 June 1993 (1993-06-08)

D2: US-A-5 525 436 (SAVINELL ROBERT F ET AL)  
1 June 1996 (1996-06-11), cited in the  
application

D3: OSAHANI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF  
HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC,  
OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL  
MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD  
POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S", MACROMOLECULES,  
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, EASTON, US, vol. 28,  
no. 4, 13 February 1995 (1995-02-13),  
pages 1172-1179 XP000490475 ISSN: 0024-9297

D4: US-A-3 313 783 (YOSHIO IMAI ET AL)  
11 April 1967 (1967-04-11)

2. The amendments submitted with the letter of  
6 September 2004 introduce no substantive matter  
which, contrary to PCT Article 34(2)(b), goes beyond  
the disclosure in the international application as  
filed.

/...

3. None of the prior art citations, namely documents D1 to D4, mentions a proton-conducting polymer membrane based on sulphonated polymers that contain recurring benzimidazole units, and the subject matter of claims 1-18 is therefore novel (PCT Article 33(2)).
4. The present application satisfies the requirements of PCT Article 33(3) because the subject matter of claims 1-18 involves an inventive step.

D2 is considered to be the closest prior art since said document relates to proton-conducting polybenzimidazole membranes.

The difference between D2 and the present application is that, according to the present application, polymerisation is carried out in a solvent comprising a mixture of polyphosphoric acid and sulphonation agent.

The problem of interest is that of improving the conductivity of proton-conducting polymer membranes at higher temperatures.

A person skilled in the art is aware that polymerisation in mixtures of polyphosphoric acid and sulphonation agent yields polybenimidazole, polybenzothiazole and polybenzoxazole (D1, column 4, lines 15-32; claims 1 and 10). In addition, a method whereby said polymers are applied to a carrier, heated and then rendered self-supporting (D3, page 1173, column 2, lines 44-53) is known to the membrane specialist.

/...

Thus, the methods for producing polybenzimidazoles according to D1 and D2, allow the membrane specialist to produce proton-conducting polyazole-based membranes as per D3.

Nevertheless, treating (claim 1, step D) the polymer membrane under controlled time, temperature and humidity conditions is not known from the prior art citations. It is clear from the description that this treatment is an essential feature for increasing the conductivity of proton-conducting polymer membranes (page 20, lines 7-9; page 20, line 38 to page 21, line 2; page 22, lines 5-7; examples).

In consequence, claims 1-18 of the present application can be considered inventive (PCT Article 33(3)).